



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 572072

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 12.11.75 (21) 2189891/23-04

(51) М. Кл. 2

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

С 10 Г 29/04

Опубликовано 25.04.80. Бюллетень № 15

(53) УДК 665.658.62
(088.8)

Дата опубликования описания 25.04.80

(72) Авторы
изобретения

Н.С. Наметкин, В.М. Соболев, В.Д. Тюрин, А.И. Нехаев,
Л.А. Нехаева, Л.И. Ларионов, Н.Б. Жадановский, М.С. Матвеев,
А.Ш. Дехтерман, А.Г. Лебедева, Д.А. Мхитарова, М.А. Кукина,
М. Мавлонов и В.И. Иванов

(71) Заявители

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчнева,
Московский ордена Трудового Красного Знамени институт
нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина,
Горьковский государственный институт по проектированию
предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической
промышленности и Новогорьковский нефтеперерабатывающий
 завод им. XXIV съезда КПСС

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
ОТ МЕРКАПТАНОВ

1
Изобретение относится к способам очистки жидких и газовых смесей, преимущественно нефтепродуктов, а также меркаптанов содержащих газы и растворов в различных органических растворителях и может быть использовано для превращения содержащихся в них агрессивных меркаптанов в неактивные сульфиды.

Известен способ очистки нефтяных дистиллятов от меркаптанов путем контактирования их с водным раствором щелочи в присутствии фталоцианинового катализатора и кислорода [1].

Однако использование фталоцианиновых катализаторов требует значительных количеств щелочи. Кроме того, они неэффективны при очистке нефтепродуктов, содержащих третичные, многофункциональные и высокомолекулярные меркаптаны. Эффективному действию их мешают присутствующие в нефтепродуктах примеси фенолов, алифатических и нафтеновых кислот. Недостатком таких катализаторов является также необходимость удаления их из целевого продукта. Продукты разложения катализаторов могут накапливаться в отдельных аппаратах и нарушать работу технологического оборудования. 30

5

10

20

25

2
Известен также способ очистки углеводородного сырья от меркаптанов кислородсодержащими газами или агентами, выделяющими кислород, в присутствии катализаторов, в качестве которых применяют металлорганические соединения типа $R_6(Me)_x(CO)_y$, где Me - металлы VII A, VII A и VIII групп Периодической системы элементов; R - ароматические или циклопентадиенильные лиганды; $x = 1-4$; $y = 1-5$; $u = 0-9$. Очистку проводят при 50-140°C в течение непродолжительного времени, иногда применяют повышенное давление. В результате меркаптаны окисляются в инертные дисульфиды, которые представляют собой жидкости, кипящие при более высоких температурах [2]. Этот способ наиболее близок к предлагаемому.

Недостатками этого способа являются необходимость значительного расхода перекисей (либо кислородсодержащих газов), что требует дальнейшей очистки их перед выбросом в атмосферу в связи с пожаро- и взрывоопасностью, а также применение относительно дорогих катализаторов, которые, как правило, разрушаются в процессе очистки под действием кисло-

рода и температуры. Для отделения катализатора от очищаемого продукта последний дополнительно подвергают воздействию высокой температуры или облучению ртутной лампой, после чего продукты разложения катализатора отделяют каким-либо известным способом (седиментацией, декантацией, фильтрацией, центрифугированием, перегонкой и пр.).

Целью изобретения является повышение эффективности процесса удаления меркаптанов.

Поставленная цель достигается тем, что в способе очистки жидких и газовых смесей от меркаптанов путем контактирования их с катализатором на основе карбонилов металлов VI А, VII А и VIII групп Периодической системы элементов при повышенной температуре в качестве катализатора используют карбонилы металлов, химически связанные с полимерной матрицей через входящие в состав матрицы группы $>C=C<$; $>C=N-$; $-S-$; $\rightarrow P$; $\rightarrow N$; C_5H_5 . Процесс очистки желательно вести при 40-90° С.

В качестве катализаторов, способствующих переводу меркаптанов в дисульфиды, можно использовать а) железокарбонильные комплексы полиазинов, которые получают действием гидразина на м,п-ароматические и алифатические β -, δ - и т.д. диальдегиды и дикетоны; полиазосоединений (полиазокрасителей), образующихся в результате многократного азосочетания ароматических аминов с полученными на их основе диазосоединениями; полизометинов, которые получают конденсацией м,п-ароматических диаминов с м,п-ароматическими диальдегидами и дикетонами или конденсацией м,п-аминоарилкарбонильных соединений; полизилениминов различного молекулярного веса; анионообменных смол (AB-16, AB-17, AH-18, AH-1, AH-2, AH-31, ЭДЭ-10П); полинитрилацетилена; полимерных соединений, содержащих гетероциклические фрагменты $C_aN_bS_cO_d$, где $a = 2-5$, $b = 1-4$, $c = 0-2$, $d = 0-1$; полизинилпиридинов; полiamидов; полимочевин; полиуретанов; полисилазинов; политиокарбаматов; полиметиленсульфидов; полибутадиена; сополимеров бутадиена со стиролом, с 2-метил-5-винилпиридином; серусодержащих алюмосиликатов, которые получаются при действии солей натрия и серы на различные природные и синтетические алюмосиликаты (каолин, цеолиты, алюмосиликатная крошка); полифторопрена; полифосфинов, образующихся из п-бромполистирола, п-хлорметилполистирола и литийдифосфина; полимера, полученного дегидрогалоид-полимеризацией трибромпропана; полимеров Дильса-Альдера, которые получают действием бис лиенофилов на различные диены; б) марганец-карбониль-

ные полимеры, содержащие структурные единицы циклопентадиенилтрикарбонилмарганца.

Использование этих катализаторов не требует участия кислорода или перекисей. Кроме того, в большинстве случаев содержащийся в очищаемой смеси растворенный кислород (воздух) не разрушает предлагаемые катализаторы и не влияет на превращение меркаптанов в дисульфиды.

Предлагаемый способ позволяет очищать от меркаптанов не только жидкие углеводородные смеси, но и меркаптаны, содержащие газы и растворы в различных органических растворителях. Катализаторы продолжительное время сохраняют эффективность и не разрушаются в процессе очистки, поэтому исключается стадия отделения очищенного продукта от них.

Общая методика проверки каталитической активности полимерных металлкарбонильных катализаторов.

50 г металлкарбонильного соединения помещают в термостатированную колонку (внутренний диаметр 25 мм), через которую при 40-90° С с объемной скоростью 1 ч⁻¹ пропускают:

а) керосиновую фракцию, не прошедшую щелочную обработку (пределы выкипания 145-220° С, содержание меркаптановой серы 0,01 вес.%), до тех пор пока содержание меркаптановой серы на выходе не повысится с 0,001 до 0,005 вес.% (требование ГОСТ 10227-62);

б) 0,01%-ный раствор додецилмеркаптана в каком-либо растворителе (в ацетоне, диоксане, метаноле, бензоле), пока количество меркаптана на выходе не достигнет 0,005 вес.%; в) азот, содержащий 0,01 вес.% этилмеркаптана, пока содержание меркаптана не достигнет 0,005 вес.%.

Пример получения одного из используемых катализаторов - полимерного металлкарбонильного катализатора из полиазина терефталевого диальдегида и $Fe_3(CO)_{12}$:

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 25,2 г $Fe_3(CO)_{12}$, 20 г полиазина терефталевого диальдегида и 250 мл бензола. Смесь перемешивают 8 ч при 80° С, затем фильтруют через стеклянный фильтр, остаток промывают на фильтре 100 мл бензола и сушат. Температура разложения катализатора > 110° С.

Сравнительные данные по различным полимерным металлкарбонильным катализаторам представлены в таблице.

Предлагаемый способ отличается от известных тем, что не требует применения кислорода или перекисей, а также водных или спиртовых растворов щелочей. На скорость превращения меркаптанов в дисульфиды не влияет углеводородный остаток тиола (этил-

меркаптан, додецилмеркаптан и тиофенол переходят в соответствующие дисульфиды с одинаковой скоростью). Процесс демеркаптанизации проводят

в динамических условиях с приемлемой скоростью, очищенные продукты не нужно дополнительно очищать от катализаторов.

Исходный компонент для получения катализатора	Условия получения			Объем пропущенной меркаптансодержащей смеси
	температура, °C	растворитель	время, ч	
Полиазины (из терефталевого дикальдегида и сульфата гидразина)*	80	Бензол	8	130
Политетраметилен-4-амино-1,2,4-триазол (из адипиновой кислоты и гидразингидрата)*	80	То же	15	80
Полигексаметиленадипамид	80	-/-	15	50
Поли-цик-1,4-бутадиен*	80	-/-	3	40
Сополимер бутадиена и стирола (СКС-50)*	80	-/-	8	70
Сополимер бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина*	80	-/-	8	50
Полиазометин (из терефталевого дикальдегида и <i>p</i> -фенилендиамина), $Fe_2(CO)_9$	80	-/-	15	60
Поливинилпирролидон*	80	-/-	10	80
Полимочевина (из гексаметилендиамина и мочевины)*	80	-/-	10	60
Полидиметилентетрасульфид (из дихлорэтана и полисульфида натрия)*	80	-/-	10	100
Полиуретан (из 1,6-гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля)*	80	-/-	10	80
Полифторопрен*	80	-/-	10	50
Полиэтиленимин*	80	Вода	8	60
Анионит АВ-16 (ОН), $Fe(CO)_5$	46	То же	3	120
Алюмосиликатная крошка, сульфид натрия, сера, серная кислота, $Fe(CO)_5$	0	Метанол-вода	5	75
Полимер триаллилцианурата*	80	Бензол	5	70
Полисилазан (из метилдифенилдисилазана и едкого кали), $Fe_2(CO)_9$	80	То же	14	40
Полисилазан (из диметилдихлорсилана и этилендиамина в присутствии $CuCl_2$), $Fe_2(CO)_9$	80	-/-	14	80
Полимер из натриевой соли бис (дитиокарбаминовой кислоты) и ацетата железа (III)*	80	-/-	10	50

Продолжение табл.

Исходный компонент для получения катализатора	Условия получения			Объем пропущенной меркаптансодержащей смеси
	температура, °C	растворитель	время, ч	
Полимер Лильса-Альдера (из бензаль-азина и бис-малеинимида п-фенилен-диамина), $Fe_2(CO)_9$	80	—	14	60
Полифосфин (из п-бромполистирола и литийдифенилфосфина)*	80	—	10	130
Полифосфин (из п-хлорметилполистирола и литийдифенилфосфина)*	80	—	10	110
Сополимер циннамоилцикlopентадиенилтрикарбонилмарганца со стиролом	70	—	24	40
Полинитрилацетилен (дегидрогалоидполимеризацией продукта присоединения брома к акрилнитрилу), $Fe_2(CO)_9$	80	—	10	60
Полимер, полученный дегидрогалоидполимеризацией трибромпропана, $Fe_2(CO)_9$	80	—	10	45

* Во всех этих случаях вторым исходным компонентом является соединение $Fe_3(CO)_{12}$.

Формула изобретения

1. Способ очистки жидких и газовых смесей от меркаптанов путем контактирования их с катализатором на основе карбонилов металлов VI, VII и VIII групп Периодической системы элементов при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, в качестве катализатора используют карбонилы металлов, химичес-

35

ки связанные с полимерной матрицей через входящие в состав матрицы группы $>C=C<$; $>C=N-<$; $-S-; \rightarrow P; \rightarrow N; C_5H_5$.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при 40-90°C.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент СРР № 54078, кл. 23 в 4/02, 1972.

2. Патент США № 3053756, кл. 208-189, 1962.

Редактор Е.Месропова,

Составитель Н.Богданова

Техред Н.Бабурка

Корректор В.Синицкая

Заказ 1358/59

Тираж 545

Подписьное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4